

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-150934

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 10-325714

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1998

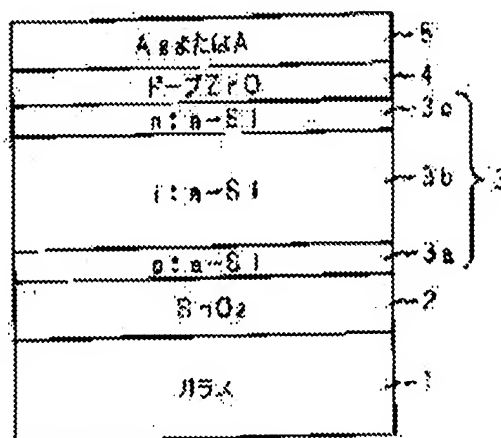
(72)Inventor : NAKAJIMA TAKESHI
MARUYAMA EIJI

(54) PHOTOVOLTAIC ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric conversion element having a diffusion preventing layer, which simultaneously realizes a good junction between a photoelectric conversion layer and the diffusion preventing layer and high light transmittance.

SOLUTION: The diffusion preventing layer 4, which is provided between a photoelectric conversion layer 3 and a reflective metal layer 5 and consists of a ZnO layer, is not uniform in the impurity composition but has a plurality of layer constitutions having differing impurity concentrations or consisting of different materials or has graded impurity concentration distributions. The impurity concentration of the layer 4 is high in the side of the layer 3, so that a good junction between the layers 4 and 3 can be obtained on the side of the layer 3 and the impurity concentration of the layer 4 is low on the side of the layer 5, so that a high light transmittance of the layer 4 is obtained on the side of the layer 5 and a high current can be extracted on the side of the layer 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of] 02.12.2003

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the diffusion prevention layer prepared between a photo-electric-conversion layer and a reflective metal layer about a photovoltaic cell and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 14 is the block diagram of the conventional photovoltaic cell. In drawing 14, 41 is a glass translucency substrate. On the translucency substrate 41 In for example, the photo-electric-conversion layer 43 which consists of a layered product of transparence electric conduction film [which consists of tin oxide (SnO_2)] 42, and p mold amorphous silicon (a-Si) layer 43a, i mold a-Si layer 43b, and n mold a-Si layer 43c, the diffusion prevention layer 44 which consists of a zinc oxide (ZnO), and a list Laminating formation of the reflective metal layer 45 which consists of silver (Ag) or aluminum (aluminum) is carried out at this order.

[0003] The diffusion prevention layer 44 is a layer for preventing the counter diffusion of the configuration element produced between the photo-electric-conversion layer 43 and the reflective metal layer 45, and alloying of the reflective metal layer 45 is controlled by existence of this diffusion prevention layer 44, and high reflexivity is not spoiled, but it can maintain high photoelectric conversion efficiency by it (JP,60-41878,B).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When ZnO was used as a diffusion prevention layer, there was a problem of being hard to take good junction between photo-electric-conversion layers. Then, in order to raise conductivity, using ZnO containing the impurity of aluminum or a gallium (Ga) for a diffusion prevention layer is known. However, if ZnO is made to contain an impurity, the light transmittance of a diffusion prevention layer will decrease and the problem that photoelectric conversion efficiency deteriorates will occur. Thus, the good junction between photo-electric-conversion layers and high light transmittance were difficult to have the relation of a trade-off and to realize both to coincidence. In addition, the presentation of the diffusion prevention layer which consists of ZnO which made this impurity contain was uniform.

[0005] [whether this invention is made into the double layer structure from which the concentration or the class of impurity which is made in view of this situation, is not uniform, that is, contains the presentation of a diffusion prevention layer differs on each class, and] Or by changing the concentration of the impurity to contain to ****, good junction between photo-electric-conversion layers and high light transmittance can be realized to coincidence, and it aims at offering the optoelectric transducer which can aim at improvement in the photoelectric transfer characteristic, and its manufacture approach.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The optoelectric transducer concerning claim 1 is characterized by said diffusion prevention layer having double layer structure between a photo-electric-conversion layer and a

reflective metal layer in the photovoltaic cell equipped with the diffusion prevention layer which consists of a zinc oxide containing an impurity.

[0007] The good junction between photo-electric-conversion layers and high light transmittance are realizable for coincidence by being in the diffusion prevention layer which ZnO is made to contain an impurity and is constituted, constituting the layer for acquiring good junction from a photo-electric-conversion layer side, and constituting a layer from which high light transmittance is obtained from a reflective metal layer side. Consequently, a big current can be taken out and the photoelectric transfer characteristic improves.

[0008] In claim 1, said diffusion prevention layer has the double layer structure from which the concentration of the impurity to contain differs on each class, and the optoelectric transducer concerning claim 2 is characterized by the concentration of an impurity having a layer higher than the layer by the side of said reflective metal layer by the side of said photo-electric-conversion layer.

[0009] By considering ZnO as concentration distribution of such an impurity in the diffusion prevention layer used as a principal component, good junction is acquired between photo-electric-conversion layers, and light transmittance also becomes high.

[0010] The impurity which contains the optoelectric transducer concerning claim 3 in claim 2 is aluminum, and is characterized by the concentration being 0 - 3 % of the weight.

[0011] By making into 0 - 3 % of the weight high impurity concentration of the aluminum contained in ZnO, good junction between photo-electric-conversion layers and high light transmittance are realized to coincidence.

[0012] The optoelectric transducer concerning claim 4 is characterized by the aluminum concentration of the layer which touches said photo-electric-conversion layer being 1 - 3 % of the weight in claim 3.

[0013] By making into 1 - 3 % of the weight high impurity concentration of the aluminum of the part which touches a photo-electric-conversion layer, better junction is acquired between photo-electric-conversion layers.

[0014] The impurity which contains the optoelectric transducer concerning claim 5 in claim 2 is a gallium, and is characterized by the concentration being 0 - 6 % of the weight.

[0015] By making into 0 - 6 % of the weight high impurity concentration of the gallium contained in ZnO, good junction between photo-electric-conversion layers and high light transmittance are realized to coincidence.

[0016] The optoelectric transducer concerning claim 6 is characterized by the gallium concentration of the layer which touches said photo-electric-conversion layer being 3 - 6 % of the weight in claim 5.

[0017] By making into 3 - 6 % of the weight high impurity concentration of the gallium of the part which touches a photo-electric-conversion layer, better junction is acquired between photo-electric-conversion layers.

[0018] The optoelectric transducer concerning claim 7 is characterized by said diffusion prevention layer having the double layer structure from which the class of impurity to contain differs on each class in claim 1.

[0019] By changing the class of impurity by the photo-electric-conversion layer and reflective metal layer side, good junction is acquired between photo-electric-conversion layers, and light transmittance also becomes high.

[0020] The optoelectric transducer concerning claim 8 is characterized by said diffusion prevention layer having the 1st layer by the side of said photo-electric-conversion layer which contains a gallium as an impurity, and the 2nd layer by the side of said reflective metal layer which contains aluminum as an impurity in claim 7.

[0021] The good junction between photo-electric-conversion layers and high light transmittance are easily realizable for coincidence by making a gallium contain as an impurity in a photo-electric-conversion layer side, and making aluminum contain as an impurity in a reflective metal layer side.

[0022] In claim 8, said gallium concentration of the 1st layer is 3 - 6 % of the weight, and the optoelectric transducer concerning claim 9 is characterized by said aluminum concentration which is the 2nd layer being 0 - 3 % of the weight.

[0023] By making into 3 - 6 % of the weight gallium concentration of the part which touches a photo-electric-conversion layer, when better junction is acquired between photo-electric-conversion layers and aluminum concentration considers as 0 - 3 % of the weight, higher light transmittance is obtained.

[0024] The optoelectric transducer concerning claim 10 is set they to be [any of claims 1-9], and is characterized by the thickness of said diffusion prevention layer being 500-1500Å.

[0025] While being able to demonstrate the diffusion prevention effectiveness by making thickness of a diffusion prevention layer into 500-1500Å, the light absorption in a diffusion prevention layer can be controlled.

[0026] The optoelectric transducer concerning claim 11 is characterized by for the thickness of the layer which touches said photo-electric-conversion layer being 2/5 or less [of the thickness of the whole diffusion prevention layer], and moreover being 300Å or less in claim 10.

[0027] The thickness of the layer which touches a photo-electric-conversion layer is 2/5 or less [of the thickness of the whole diffusion prevention layer], and high light transmittance is obtained by moreover considering as 300Å or less.

[0028] In the photovoltaic cell equipped with the diffusion prevention layer which the optoelectric transducer concerning claim 12 becomes from the zinc oxide which contained the impurity between the photo-electric-conversion layer and the reflective metal layer, said diffusion prevention layer is characterized by having concentration distribution of said impurity which changes to **** so that low [it may be high at said photo-electric-conversion layer side and / in said reflective metal layer side].

[0029] Both the good junction between photo-electric-conversion layers and high light transmittance are realizable by becoming low and making it become the lowest by the interface with a reflective metal layer at **** as it is the highest at an interface with a photo-electric-conversion layer and the high impurity concentration in a diffusion prevention layer is gone to a reflective metal layer side.

[0030] The manufacture approach of the optoelectric transducer concerning claim 13 is an approach of manufacturing a photovoltaic cell according to claim 12 using the sputtering method, arranges two or more zinc-oxide targets with which high impurity concentration differs in a sputtering reaction chamber seriate at order with high high impurity concentration, and is characterized by making the object which should form said diffusion prevention layer formed membranes transport in said sputtering reaction chamber, so that it may counter sequentially from a target with high high impurity concentration.

[0031] Prepare two or more targets with which high impurity concentration differs in order with high high impurity concentration seriate, the object formed membranes is made to transport to the direction of a target with low high impurity concentration from the direction of a target with high high impurity concentration in accordance with the train, and membranes are formed by the sputtering method. Therefore, the diffusion prevention layer which has a GUREDEDDO impurity atom concentration profile can be formed simple.

[0032]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is concretely explained with reference to the drawing in which the gestalt of the operation is shown.

[0033] Drawing 1 is the block diagram of the photovoltaic cell of this invention. In drawing 1, 1 is a glass translucency substrate. On the translucency substrate 1 To the photo-electric-conversion layer 3 and zinc oxide (ZnO) which consist of a layered product of the transparence electric conduction film 2 which consists of tin oxide (SnO₂), p mold a-Si layer 3a, i mold a-Si layer 3b, and n mold a-Si layer 3c, for example, the impurity of aluminum (aluminum) or a gallium (Ga) Laminating formation of the reflective metal layer 5 which becomes the diffusion prevention layer 4 which it makes it come to contain, and a list from silver (Ag) or aluminum (aluminum) is carried out at this order.

[0034] If it is in the diffusion prevention layer 4 of this invention, high impurity concentration or an impurity ingredient is changed [in / the film presentation is not so uniform as the conventional example, and / the direction of thickness]. That is, at the photo-electric-conversion layer 3 side, it considers as a presentation aiming at taking the photo-electric-conversion layer 3 and junction, and considers as a presentation aiming at light transmittance becoming high by the reflective metal layer 5 side.

[0035] Next, the example of a configuration of the diffusion prevention layer 4 of this invention is

explained. The following experiments were conducted in order to opt for the configuration of the optimal diffusion prevention layer 4.

[0036] First, two or more photovoltaic cells which have the diffusion prevention layer 4 of the monolayer configuration to which the high impurity concentration (aluminum concentration) was changed, using aluminum as an impurity were manufactured, and those series resistance was measured. The measurement result is shown in drawing 2. Drawing 2 shows that series resistance serves as min when aluminum concentration is 1 - 3 % of the weight. Therefore, when using aluminum as an impurity, as for the high impurity concentration (aluminum concentration), it is desirable in the diffusion prevention layer 4 of the part which touches the photo-electric-conversion layer 3 that it is 1 - 3 % of the weight.

[0037] Moreover, two or more photovoltaic cells which have the diffusion prevention layer 4 of the monolayer configuration to which the high impurity concentration (gallium concentration) was changed, using a gallium as an impurity were manufactured, and those series resistance was measured. The measurement result is shown in drawing 3. Drawing 3 shows that series resistance serves as min when gallium concentration is 3 - 6 % of the weight. Therefore, when using a gallium as an impurity, as for the high impurity concentration (gallium concentration), it is desirable in the diffusion prevention layer 4 of the part which touches the photo-electric-conversion layer 3 that it is 3 - 6 % of the weight.

[0038] If the result of drawing 2 and drawing 3 is compared, series resistance is small from the case where the direction at the time of using a gallium as an impurity uses aluminum. Therefore, when using two kinds of ingredients (aluminum, gallium) as an impurity contained in the diffusion prevention layer 4, in the photo-electric-conversion layer 3 side, it is desirable to use a gallium as an impurity and to use aluminum as an impurity in the reflective metal layer 5 side.

[0039] Moreover, the diffusion prevention layer 4 (whole thickness: 1000Å) was considered as the two-layer configuration, the concentration of the aluminum which is an impurity in the 1st layer part by the side of the photo-electric-conversion layer 3 (thickness: 100Å) was fixed at 2 % of the weight, two or more photovoltaic cells to which the class or concentration of an impurity of the 2nd layer part (thickness: 900Å) by the side of the reflective metal layer 5 was changed were manufactured, and those short-circuit currents were measured. The measurement result is shown in Table 1. As this 2nd layer part, the non dope and aluminum concentration which do not contain an impurity at all measured the short-circuit current about each case where 5 % of the weight and gallium concentration are [1 % of the weight and gallium concentration] 5 % of the weight for 1 % of the weight and aluminum concentration. In addition, the numeric value shown in Table 1 expresses the value of standard over the short-circuit current at the time of constituting the diffusion prevention layer 4 with the monolayer whose aluminum concentration is 2 % of the weight.

[0040]

[Table 1]

表 1

光電変換層側 (第1層部分)	高反射金属層側 (第2層部分)				
	ノンドープ	Al (1)	Al (5)	Ga (1)	Ga (5)
規格化I _{sc}	1.05	1.03	0.96	0.98	0.97

() 内の数値は不純物濃度 (重量%)

[0041] Furthermore, the diffusion prevention layer 4 (whole thickness: 1000Å) was considered as the two-layer configuration, the concentration of the gallium which is an impurity in the 1st layer part by the side of the photo-electric-conversion layer 3 (thickness: 100Å) was fixed at 5 % of the weight, two or

more photovoltaic cells to which the class or concentration of an impurity of the 2nd layer part (thickness: 900Å) by the side of the reflective metal layer 5 was changed were manufactured, and those short-circuit currents were measured. The measurement result is shown in Table 2. As this 2nd layer part, the non dope and gallium concentration which do not contain an impurity at all measured the short-circuit current about each case where 2 % of the weight and gallium concentration are [8 % of the weight and aluminum concentration] 2 % of the weight. In addition, the numeric value shown in Table 2 expresses the value of standard over the short-circuit current at the time of constituting the diffusion prevention layer 4 with the monolayer whose gallium concentration is 5 % of the weight.

[0042]

[Table 2]

表 2

光電変換層側 (第1層部分)	高反射金属層側 (第2層部分)			
	ノンドープ	Ga (2)	Ga (8)	Al (2)
規格化 I _{sc}	1.04	1.02	0.95	1.03

() 内の数値は不純物濃度 (重量%)

[0043] The result shown in Table 1 and Table 2 shows that more currents can be taken out when the high impurity concentration by the side of the reflective metal layer 5 (aluminum concentration or gallium concentration) is lower than the high impurity concentration by the side of the photo-electric-conversion layer 3. After light transmittance becomes high and the one where this has lower high impurity concentration penetrates the photo-electric-conversion layer 3, it originates in the rate of the light which reflects in the reflective metal layer 5 and carries out incidence to the photo-electric-conversion layer 3 again being large. Therefore, in the photo-electric-conversion layer 3 side, it is desirable to make high impurity concentration high and to make high impurity concentration low in the reflective metal layer 5 side.

[0044] In addition, if the diffusion prevention layer 4 is not much thin, the function of diffusion prevention cannot be achieved, but on the other hand, if it is too thick, light absorption will occur there and photoelectric conversion efficiency will fall. The gallium (5 % of the weight) was made to contain as an impurity, two or more photovoltaic cells which have the diffusion prevention layer 4 of the monolayer configuration to which the thickness was changed were manufactured, and those conversion efficiency was measured. The measurement result is shown in drawing 4. In addition, the numeric value of the conversion efficiency in drawing 4 is a value which standardized the thickness of the diffusion prevention layer 4 to the photoelectric conversion efficiency of the photovoltaic cell at the time of considering as 500Å. From the result of drawing 4, when thickness is 500-1500Å, photoelectric conversion efficiency is excellent, and as for the thickness of the diffusion prevention layer 4, it is desirable that it is [500Å or more] 1500Å or less.

[0045] Moreover, the layer by the side of the ZnO layer which made the gallium contain the layer by the side of the photo-electric-conversion layer 3 5% of the weight, and the reflective metal layer 5 was used as the ZnO layer which made aluminum contain 2% of the weight, two or more photovoltaic cells which have the diffusion prevention layer 4 of the two-layer configuration to which the thickness of the layer by the side of the photo-electric-conversion layer 3 to the whole thickness was changed were manufactured, and those conversion efficiency was measured. The measurement result is shown in drawing 5. In addition, the thickness of the whole diffusion prevention layer 4 was set as four kinds, 500Å (O), 750Å (**), 1000Å (**), and 1500Å (x). The numeric value of the conversion efficiency in drawing 5 is a value standardized to the photoelectric conversion efficiency of the photovoltaic cell

which has the diffusion prevention layer 4 of the ZnO monolayer configuration (when the rate of a ZnO layer of having made the gallium containing 5% of the weight is 0) which made aluminum contain 2% of the weight. From the result of drawing 5, when considering the diffusion prevention layer 4 as two or more configurations by the class of impurity, or the difference in concentration, the thickness of the layer of the part which touches the photo-electric-conversion layer 3 is $\frac{2}{5}$ or less [of the thickness of the whole diffusion prevention layer 4], and is understood that it is desirable not to exceed 300Å moreover.

[0046] The example of the diffusion prevention layer 4 of this invention based on above experimental results and considerations is explained with reference to drawing 6 - drawing 10.

[0047] (Gestalt of the 1st operation) In the example shown in drawing 6, the diffusion prevention layer 4 whose whole thickness is 1000Å It divides into 1st layer 4a by the side of the photo-electric-conversion layer 3 (thickness: 100Å), and 2nd layer 4b by the side of the reflective metal layer 5 (thickness: 900Å), the 1st layer 4a considers as the ingredient which ZnO was made to contain by using 1 - 3% of the weight of aluminum as an impurity, and the 2nd layer 4b is made from ZnO which does not contain an impurity at all.

[0048] (Gestalt of the 2nd operation) In the example shown in drawing 7, the diffusion prevention layer 4 whose whole thickness is 1000Å It divides into 1st layer 4a by the side of the photo-electric-conversion layer 3 (thickness: 100Å), and 2nd layer 4b by the side of the reflective metal layer 5 (thickness: 900Å), the 1st layer 4a considers as the ingredient which ZnO was made to contain by using 3 - 6% of the weight of Ga as an impurity, and the 2nd layer 4b is made from ZnO which does not contain an impurity at all.

[0049] (Gestalt of the 3rd operation) In the example shown in drawing 8, the diffusion prevention layer 4 whose whole thickness is 1000Å It divides into 1st layer 4a by the side of the photo-electric-conversion layer 3 (thickness: 100Å), and 2nd layer 4b by the side of the reflective metal layer 5 (thickness: 900Å). The 1st layer 4a considers as the ingredient which ZnO was made to contain by using 3 - 6% of the weight of Ga as an impurity, and the 2nd layer 4b is taken as the ingredient which ZnO was made to contain by using 3 or less % of the weight of aluminum as an impurity.

[0050] (Gestalt of the 4th operation) In the example shown in drawing 9, the concentration of aluminum as an impurity in ZnO is changing to **** in the thickness direction in the diffusion prevention layer 4 whose whole thickness is 1000Å. That is, aluminum concentration falls to **** as aluminum concentration goes to the reflective metal layer 5 side most highly (1 - 3 % of the weight) in an interface with the photo-electric-conversion layer 3, and in the interface with the reflective metal layer 5, aluminum concentration serves as the minimum (0 % of the weight: non dope).

[0051] (Gestalt of the 5th operation) In the example shown in drawing 10, the concentration of Ga as an impurity in ZnO is changing to **** in the thickness direction in the diffusion prevention layer 4 whose whole thickness is 1000Å. That is, Ga concentration falls to **** as Ga concentration goes to the reflective metal layer 5 side most highly (3 - 6 % of the weight) in an interface with the photo-electric-conversion layer 3, and in the interface with the reflective metal layer 5, Ga concentration serves as the minimum (0 % of the weight: non dope).

[0052] In addition, although the gestalt of the 1st and 2 operation mentioned above explained the case where the diffusion prevention layer 4 was constituted from a layer which is two from which high impurity concentration differs, if it satisfies that high impurity concentration is low at the reflective metal layer 5 side, it is natural [high impurity concentration is high at the photo-electric-conversion layer 3 side, and / the number of layers of the configuration layer from which high impurity concentration differs] not only two-layer but that three or more layers are sufficient.

[0053] Moreover, the gestalt of the operation which combined the gestalt of the 1st and 2 operation and the gestalt of the 3rd operation is also possible. For example, the division configuration of the 1st layer 4a (Ga dope layer) in the gestalt of the 3rd operation is further carried out in two or more layers from which Ga concentration differs like the gestalt of the 2nd operation, or it may be made to carry out the division configuration of the 2nd layer 4b (aluminum dope layer) in the gestalt of the 3rd operation in two or more layers from which aluminum concentration differs like the gestalt of the 1st operation

further.

[0054] Moreover, the gestalt of the operation which combined the gestalt of the 1st, 2, and 3 operation and the gestalt of the 4th and 5 operation is also possible. That is, you may make it apply the gray dead configuration of high impurity concentration as shown in the gestalt of the 4th and 5 operation to 1st layer 4a and/or 2nd layer 4b of a gestalt of the 1st, 2, and 3 operation.

[0055] Next, the manufacture approach of the photovoltaic cell of this invention of such a configuration is explained.

[0056] (The example of the 1st manufacture) The manufacture procedure of a photovoltaic cell of having the diffusion prevention layer 4 which consists of two or more layers from which high impurity concentration which was stated to the gestalt of the 1st and 2 operation differs first is explained. first, the glass translucency substrate 1 -- SnCl₄ Gas and O₂ gas etc. -- ingredient gas -- carrying out -- a heat CVD method -- SnO₂ from -- the becoming transparence electric conduction film 2 is formed. Next, B-2 H₆, SiH₄, and H₂ Mixed gas and SiH₄ Gas, PH₃, SiH₄, and H₂ Sequential formation of p mold a-Si layer 3a, i mold a-Si layer 3b, and the n mold a-Si layer 3c is carried out on the transparence electric conduction film 2 by the plasma-CVD method, using mixed gas respectively.

[0057] Next, the diffusion prevention layer 4 which consists of 1st layer 4a from which high impurity concentration differs by the sputtering method, and 2nd layer 4b is formed on the photo-electric-conversion layer 3 (n mold a-Si layer 3c). Drawing 11 is the mimetic diagram showing the operation condition of the formation process of this diffusion prevention layer 4. In drawing 11, 11 is the sputtering reaction chamber which can realize a reduced pressure condition, and the electrode 13 of working which lays the sample 12 for membrane formation (that by which the laminating of the transparence electric conduction film 2 and the photo-electric-conversion layer 3 was carried out to the translucency substrate 1) and which is grounded is formed in the sputtering reaction chamber 11.

[0058] Moreover, the fixed [two] electrodes 14 and 15 are formed in this electrode 13 and the mode which counters, the ZnO target 16 which contains an impurity (aluminum or Ga) in an electrode 14 is laid, and the ZnO target 17 which does not contain ***** is laid in the electrode 15. Each electrodes 14 and 15 are connected to RF generators 18 and 19.

[0059] The gas supply line 20 for supplying sputtering gas to the sputtering reaction chamber 11 is opened for free passage. It connects with the source of Ar gas supply (not shown), and a gas supply line 20 introduces Ar gas in the sputtering reaction chamber 11 as sputtering gas.

[0060] And the inside of the sputtering reaction chamber 11 is changed into about 3xten to three reduced pressure condition. Make temperature of a sample 12 into room temperature -200 degree C, and Ar gas supply volume is set to 10scm(s). If high-frequency voltage is impressed to an electrode 14, making it transport to the location which counters the electrode 14 which laid the ZnO target 16 which contains an impurity for the electrode 13 which laid the sample 12, and using power of RF generator 18 as 300-800W The plasma occurs, a sample 12 adheres to ZnO containing an impurity, and 1st layer 4a by the side of the photo-electric-conversion layer 3 containing an impurity is formed.

[0061] Next, if high-frequency voltage is impressed to an electrode 15, making it transport to the location which counters the electrode 15 which laid the ZnO target 17 which does not contain an impurity for the electrode 13 which laid the sample 12, and using power of RF generator 19 as 300-800W The plasma occurs, a sample 12 adheres to ZnO which does not contain an impurity, and 2nd layer 4b by the side of the reflective metal layer 5 of the non dope which does not contain an impurity is formed.

[0062] Finally, the reflective metal layer 5 which consists of Ag or aluminum is formed on the diffusion prevention layer 4 by the sputtering method.

[0063] (The example of the 2nd manufacture) Next, the manufacture procedure of ***** which has the diffusion prevention layer 4 which consists of two or more layers from which the class of impurity which was stated to the gestalt of the 3rd operation differs is explained. In addition, since the formation approach of the transparence electric conduction film 2, the photo-electric-conversion layer 3, and the reflective metal layer 5 is the same as that of the example of the 1st manufacture, the explanation is omitted.

[0064] On the photo-electric-conversion layer 3 (n mold a-Si layer 3c), the diffusion prevention layer 4 which consists of 1st layer 4a from which the class of impurity differs by the sputtering method, and 2nd layer 4b is formed. Drawing 12 is the mimetic diagram showing the operation condition of the formation process of this diffusion prevention layer 4. In drawing 12, the same number is given to the same part as drawing 11, and those explanation is omitted. The ZnO target 26 which contains Ga in an electrode 14 as an impurity is laid, and the ZnO target 27 which contains aluminum as an impurity is laid in the electrode 15.

[0065] And it is made to transport to the location which counters the electrode 14 which laid the ZnO target 26 which contains Ga first on the same sputtering conditions as the example of the 1st manufacture by using as an impurity the electrode 13 which laid the sample 12. 1st layer 4a by the side of the photo-electric-conversion layer 3 which made ZnO contain Ga is formed. Next It is made to transport to the location which counters the electrode 15 which laid the ZnO target 27 which contains aluminum by using as an impurity the electrode 13 which laid the sample 12, and 2nd layer 4b by the side of the reflective metal layer 5 which made ZnO contain Ga is formed.

[0066] (The example of the 3rd manufacture) Next, an impurity atom concentration profile which was stated to the gestalt of the 4th and 5 operation explains the manufacture procedure of ***** which has the gray dead ***** diffusion prevention layer 4. In addition, since the formation approach of the transparence electric conduction film 2, the photo-electric-conversion layer 3, and the reflective metal layer 5 is the same as that of the example of the 1st manufacture, the explanation is omitted.

[0067] On the photo-electric-conversion layer 3 (n mold a-Si layer 3c), the diffusion prevention layer 4 which has GUREDEDDO high-impurity-concentration (aluminum concentration or Ga concentration) distribution by the sputtering method is formed. Drawing 13 is the mimetic diagram showing the operation condition of the formation process of this diffusion prevention layer 4. In drawing 13, the same number is given to the same part as drawing 11, and those explanation is omitted. The ZnO target 36 with high high impurity concentration is laid in an electrode 14, and the ZnO target 37 with low high impurity concentration is laid in the electrode 15.

[0068] And a sample 12 is laid in an electrode 13 and the inside of the sputtering reaction chamber 11 is transported to it. Under the present circumstances, high-frequency voltage is impressed to all of electrodes 14 and 15 by RF generators 18 and 19. In addition, sputtering conditions are the same as that of the example of the 1st manufacture. With migration of a sample 12, a sample 12 adheres to ZnO containing an impurity, and the diffusion prevention layer 4 with a GUREDEDDO impurity atom concentration profile is formed. The diffusion prevention layer 4 from which high impurity concentration changes to **** so that high impurity concentration may become high in the photo-electric-conversion layer 3 side since the ZnO target 36 with high impurity concentration high to the upstream of the migration direction is placed and the ZnO target 37 with low high impurity concentration is put on the downstream, and high impurity concentration may become low in the reflective metal layer 5 side can be formed easily.

[0069] In addition, if a ZnO target with high high impurity concentration is prepared in the upstream and a ZnO target with low high impurity concentration is prepared in the downstream, even if it uses three or more ZnO targets with which high impurity concentration differs, of course [although the case where the ZnO target which is two pieces from which high impurity concentration differs was used in the example of the 3rd manufacture was explained], the diffusion prevention layer 4 which has a GUREDEDDO impurity atom concentration profile can be formed similarly.

[0070] In addition, in the 1st - the example of the 3rd manufacture, formation of the diffusion prevention layer 4 and formation of the reflective metal layer 5 may be performed in a different reaction chamber, and it may be made to carry out in the same reaction chamber continuously.

[0071]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by the photovoltaic cell of this invention, since a diffusion prevention layer has two or more lamination from which the concentration or the class of impurity differs or it was made to have a GUREDEDDO impurity atom concentration profile, while good junction is acquired between photo-electric-conversion layers, it becomes possible to take out a big

current and can contribute to improvement in the photoelectric transfer characteristic.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of the photovoltaic cell of this invention.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation of the high impurity concentration (aluminum concentration) and series resistance in a diffusion prevention layer.

[Drawing 3] It is the graph which shows the relation of the high impurity concentration (Ga concentration) and series resistance in a diffusion prevention layer.

[Drawing 4] It is the graph which shows the relation between the thickness of a diffusion prevention layer, and conversion efficiency.

[Drawing 5] It is the graph which shows the relation between the rate of the thickness of the layer by the side of a photo-electric-conversion layer, and conversion efficiency.

[Drawing 6] It is drawing showing one example of the diffusion prevention layer in the photovoltaic cell of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing other examples of the diffusion prevention layer in the photovoltaic cell of this invention.

[Drawing 8] It is drawing showing the example of further others of the diffusion prevention layer in the photovoltaic cell of this invention.

[Drawing 9] It is drawing showing the example of further others of the diffusion prevention layer in the photovoltaic cell of this invention.

[Drawing 10] It is drawing showing the example of further others of the diffusion prevention layer in the photovoltaic cell of this invention.

[Drawing 11] It is drawing showing the 1 operation condition of the formation process of a diffusion prevention layer.

[Drawing 12] It is drawing showing other operation conditions of the formation process of a diffusion prevention layer.

[Drawing 13] It is drawing showing the operation condition of further others of the formation process of a diffusion prevention layer.

[Drawing 14] It is the block diagram of the conventional photovoltaic cell.

[Description of Notations]

1 Translucency Substrate

2 Transparence Electric Conduction Film

3 Photo-Electric-Conversion Layer

4 Diffusion Prevention Layer

4a The 1st layer

4b The 2nd layer

5 Reflective Metal Layer

11 Sputtering Reaction Chamber

36 ZnO Target with High High Impurity Concentration

37 ZnO Target with Low High Impurity Concentration

[Translation done.]

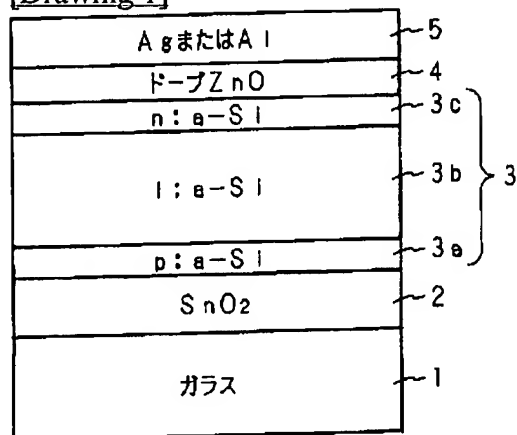
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

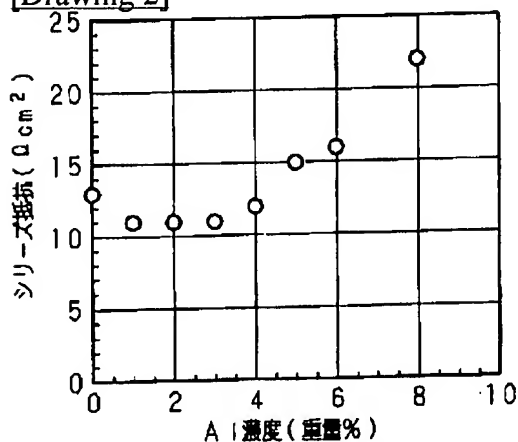
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

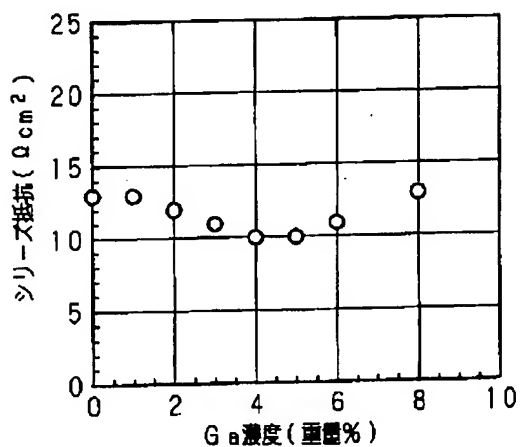
[Drawing 1]



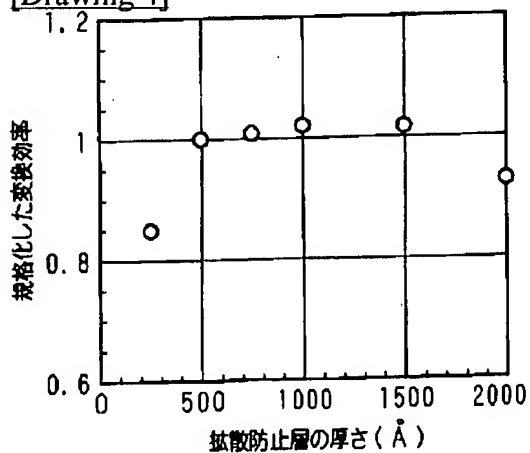
[Drawing 2]



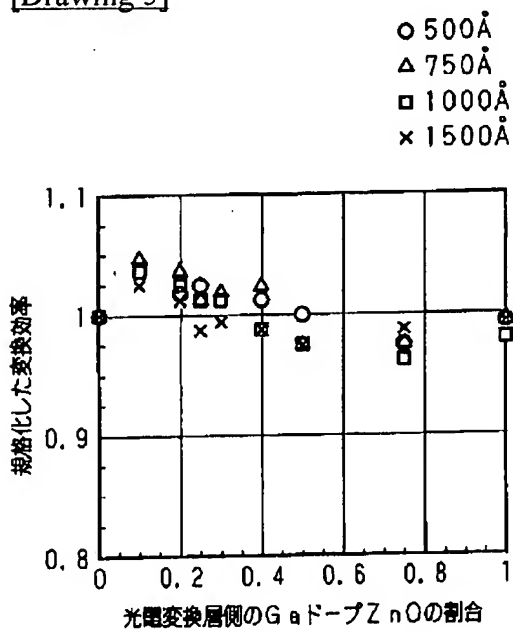
[Drawing 3]



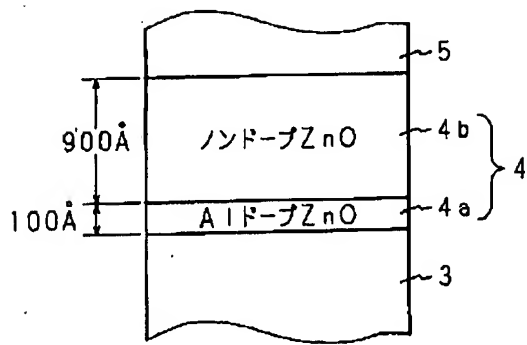
[Drawing 4]



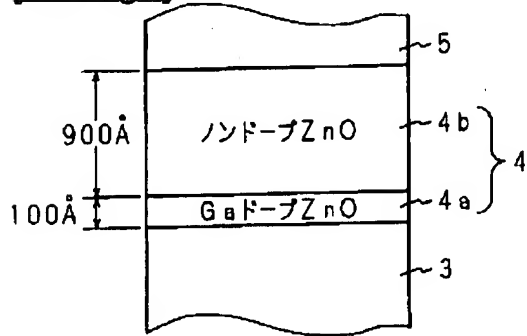
[Drawing 5]



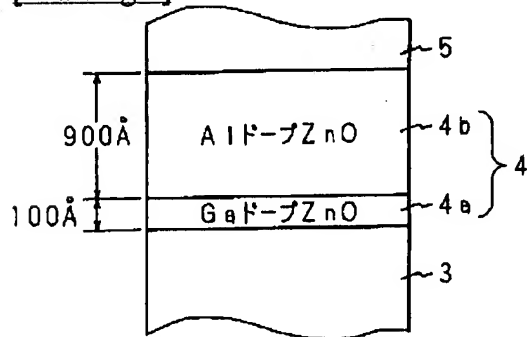
[Drawing 6]



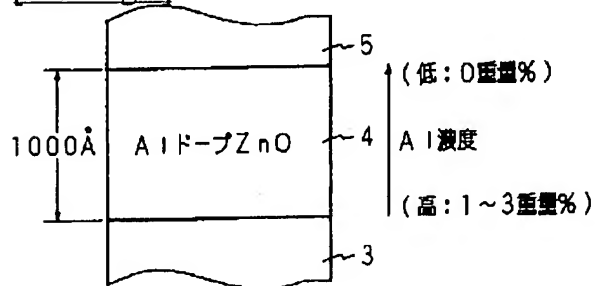
[Drawing 7]



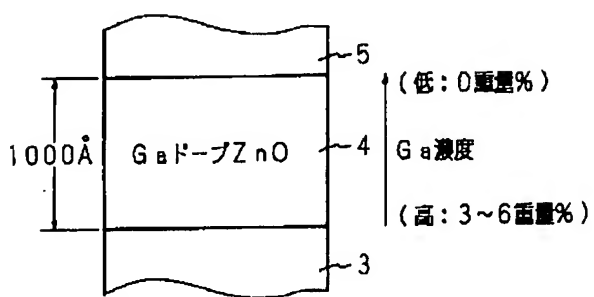
[Drawing 8]



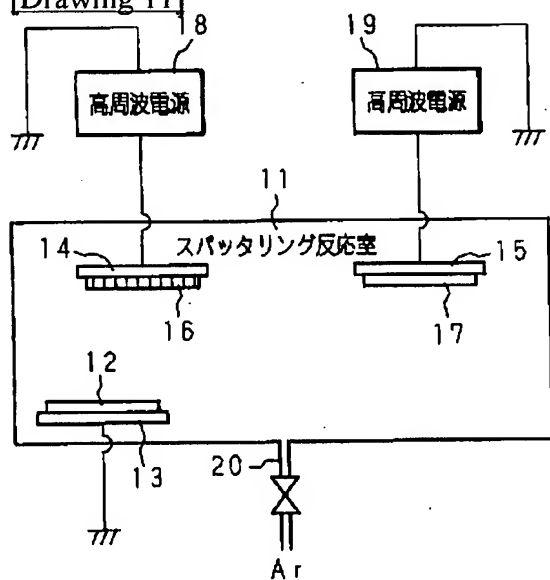
[Drawing 9]



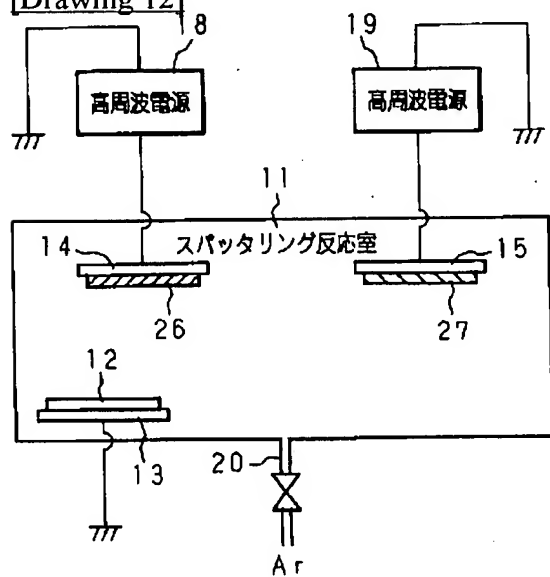
[Drawing 10]



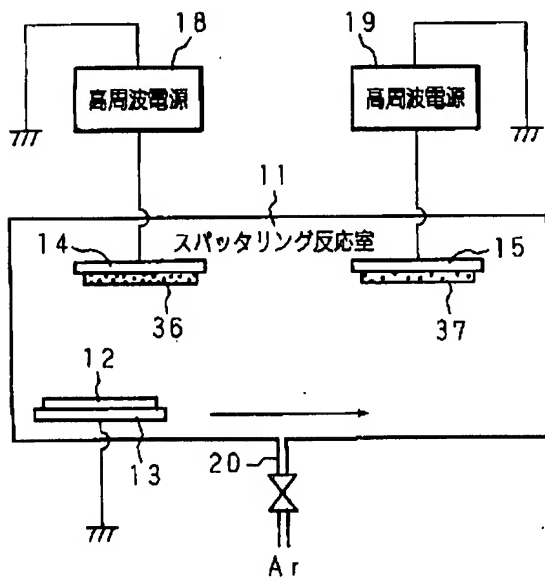
[Drawing 11]



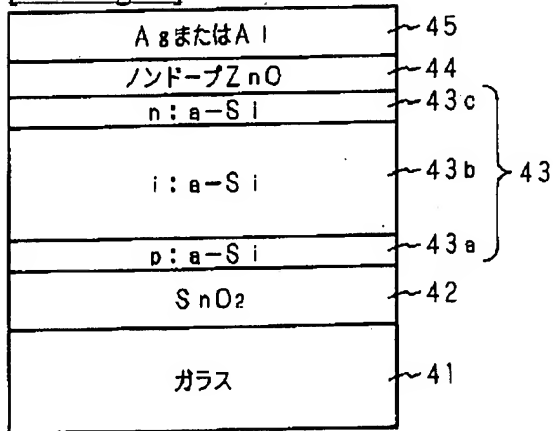
[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Drawing 14]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-150934
(P2000-150934A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I
H 0 1 L 31/04

テーマコード (参考)
B 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-325714

(22) 出願日 平成10年11月16日 (1998.11.16)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 中島 武

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 丸山 英治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100078868

弁理士 河野 登夫

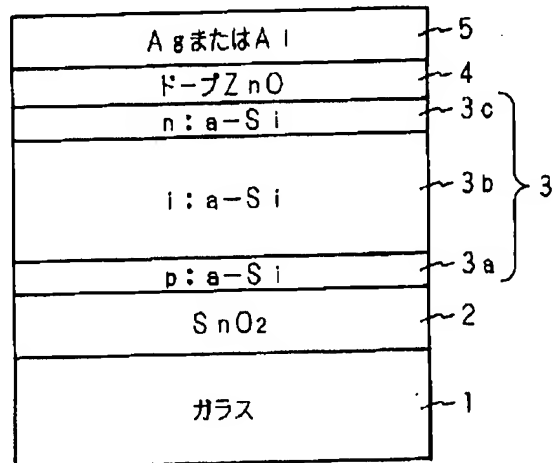
Fターム (参考) 5F051 AA05 CB27 DA04 FA02 FA06
FA08 FA15 FA18 FA21 FA23
GA03 HA20

(54) 【発明の名称】 光起電力素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現する拡散防止層を有する光電変換素子を提供する。

【解決手段】 光電変換層3と反射金属層5との間に設けたZnOからなる拡散防止層4は、不純物組成が均一ではなく、不純物の濃度もしくは材料が異なる複数の層構成を有するか、または、グレーデッドな不純物濃度分布を有する。光電変換層3側では光電変換層3と良好な接合が得られるように不純物の濃度が高く、反射金属層5側では高い光透過率を得て大きな電流を取り出せるように不純物の濃度が低い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層が複層構造を有することを特徴とする光起電力素子。

【請求項2】 前記拡散防止層は、含有される不純物の濃度が各層で異なる複層構造を有しており、前記光電変換層側の層が前記反射金属層側の層より不純物の濃度が高い請求項1記載の光起電力素子。

【請求項3】 含有される不純物がアルミニウムであり、その濃度は0～3重量%である請求項2記載の光起電力素子。

【請求項4】 前記光電変換層に接する層のアルミニウム濃度が1～3重量%である請求項3記載の光起電力素子。

【請求項5】 含有される不純物がガリウムであり、その濃度は0～6重量%である請求項2記載の光起電力素子。

【請求項6】 前記光電変換層に接する層のガリウム濃度が3～6重量%である請求項5記載の光起電力素子。

【請求項7】 前記拡散防止層は、含有される不純物の種類が各層で異なる複層構造を有している請求項1記載の光起電力素子。

【請求項8】 前記拡散防止層は、不純物としてガリウムを含有する、前記光電変換層側の第1層と、不純物としてアルミニウムを含有する、前記反射金属層側の第2層とを有する請求項7記載の光起電力素子。

【請求項9】 前記第1層のガリウム濃度が3～6重量%であり、前記第2層のアルミニウム濃度が0～3重量%である請求項8記載の光起電力素子。

【請求項10】 前記拡散防止層の厚さが500～1500Åである請求項1～9の何れかに記載の光起電力素子。

【請求項11】 前記光電変換層に接する層の厚さが、拡散防止層全体の厚さの2/5以下であって、しかも300Å以下である請求項10記載の光起電力素子。

【請求項12】 光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層は、前記光電変換層側で高く、前記反射金属層側で低いように徐々に変化する前記不純物の濃度分布を有することを特徴とする光起電力素子。

【請求項13】 請求項12記載の光起電力素子を、スパッタリング法を用いて製造する方法であって、不純物濃度が異なる複数の酸化亜鉛ターゲットを、スパッタリング反応室内に、不純物濃度が高い順に列状に配置し、前記拡散防止層を成膜すべき被成膜物を、前記スパッタリング反応室内で、不純物濃度が高いターゲットから順に対向するように移送させることを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光起電力素子及びその製造方法に関し、特に、光電変換層と反射金属層との間に設ける拡散防止層に関する。

【0002】

【従来の技術】図14は、従来の光起電力素子の構成図である。図14において、41はガラス製の透光性基板であり、透光性基板41上には、例えば酸化錫(SnO₂)からなる透明導電膜42、p型非晶質シリコン(a-Si)層43a、i型a-Si層43b及びn型a-Si層43cの積層体からなる光電変換層43、酸化亜鉛(ZnO)からなる拡散防止層44、並びに、銀(Ag)またはアルミニウム(Al)からなる反射金属層45が、この順に積層形成されている。

【0003】拡散防止層44は、光電変換層43と反射金属層45との間に生じる構成要素の相互拡散を防止するための層であり、この拡散防止層44の存在によって反射金属層45の合金化が抑制されて高反射性が損なわれず、高い光電変換効率を維持できる(特公昭60-41878号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】拡散防止層としてZnOを用いる場合、光電変換層との間で良好な接合を取り難いという問題があった。そこで、導電性を高めるためにAlまたはガリウム(Ga)の不純物を含んだZnOを拡散防止層に用いることが知られている。しかしながら、ZnOに不純物を含有させると、拡散防止層の光透過率が減少し、光電変換効率が劣化するという問題が発生する。このように、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とはトレードオフの関係にあり、両者を同時に実現することは困難であった。なお、この不純物を含有させたZnOからなる拡散防止層の組成は均一であった。

【0005】本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、拡散防止層の組成を均一ではなく、つまり、含有される不純物の濃度もしくは種類が各層で異なる複層構造とするか、または、含有される不純物の濃度を徐々に変化させることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現することができ、光電変換特性の向上を図れる光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る光電変換素子は、光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層が複層構造を有することを特徴とする。

【0007】ZnOに不純物を含有させて構成する拡散防止層にあって、光電変換層側では、良好な接合を得る

ための層を構成し、反射金属層側では、高い光透過率が得られるような層を構成することにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現できる。この結果、大きな電流を取り出せて、光電変換特性が向上する。

【0008】請求項2に係る光電変換素子は、請求項1において、前記拡散防止層は、含有される不純物の濃度が各層で異なる複層構造を有しており、前記光電変換層側の層が前記反射金属層側の層より不純物の濃度が高いことを特徴とする。

【0009】ZnOを主成分とする拡散防止層において、このような不純物の濃度分布とすることにより、光電変換層との間で良好な接合が得られ、また、光透過率も高くなる。

【0010】請求項3に係る光電変換素子は、請求項2において、含有される不純物がアルミニウムであり、その濃度は0～3重量%であることを特徴とする。

【0011】ZnOに含有されるアルミニウムの不純物濃度を0～3重量%とすることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現する。

【0012】請求項4に係る光電変換素子は、請求項3において、前記光電変換層に接する層のアルミニウム濃度が1～3重量%であることを特徴とする。

【0013】光電変換層と接する部分のアルミニウムの不純物濃度を1～3重量%とすることにより、光電変換層との間でより良好な接合が得られる。

【0014】請求項5に係る光電変換素子は、請求項2において、含有される不純物がガリウムであり、その濃度は0～6重量%であることを特徴とする。

【0015】ZnOに含有されるガリウムの不純物濃度を0～6重量%とすることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現する。

【0016】請求項6に係る光電変換素子は、請求項5において、前記光電変換層に接する層のガリウム濃度が3～6重量%であることを特徴とする。

【0017】光電変換層と接する部分のガリウムの不純物濃度を3～6重量%とすることにより、光電変換層との間でより良好な接合が得られる。

【0018】請求項7に係る光電変換素子は、請求項1において、前記拡散防止層は、含有される不純物の種類が各層で異なる複層構造を有していることを特徴とする。

【0019】光電変換層側と反射金属層側とで不純物の種類を異ならせることにより、光電変換層との間で良好な接合が得られ、また、光透過率も高くなる。

【0020】請求項8に係る光電変換素子は、請求項7において、前記拡散防止層は、不純物としてガリウムを含有する、前記光電変換層側の第1層と、不純物としてアルミニウムを含有する、前記反射金属層側の第2層と

を有することを特徴とする。

【0021】光電変換層側には不純物としてガリウムを含有させ、反射金属層側には不純物としてアルミニウムを含有させることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを容易に同時に実現できる。

【0022】請求項9に係る光電変換素子は、請求項8において、前記第1層のガリウム濃度が3～6重量%であり、前記第2層のアルミニウム濃度が0～3重量%であることを特徴とする。

10 【0023】光電変換層に接する部分のガリウム濃度を3～6重量%とすることにより、光電変換層との間でより良好な接合が得られ、また、アルミニウム濃度が0～3重量%とすることにより、より高い光透過率が得られる。

【0024】請求項10に係る光電変換素子は、請求項1～9の何れかにおいて、前記拡散防止層の厚さが500～1500Åであることを特徴とする。

【0025】拡散防止層の膜厚を500～1500Åとすることにより、拡散防止効果を発揮できると共に、拡散防止層での光吸収を抑制できる。

【0026】請求項11に係る光電変換素子は、請求項10において、前記光電変換層に接する層の厚さが、拡散防止層全体の厚さの2/5以下であって、しかも300Å以下であることを特徴とする。

【0027】光電変換層に接する層の膜厚は拡散防止層全体の膜厚の2/5以下であって、しかも300Å以下とすることにより、高い光透過率が得られる。

30 【0028】請求項12に係る光電変換素子は、光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層は、前記光電変換層側で高く、前記反射金属層側で低くように除々に変化する前記不純物の濃度分布を有することを特徴とする。

【0029】拡散防止層における不純物濃度を、光電変換層との界面で最も高く、反射金属層側に向かうにつれて除々に低くなって反射金属層との界面で最も低くなるようにすることにより、光電変換層との間での良好な接合と高い光透過率とを共に実現できる。

【0030】請求項13に係る光電変換素子の製造方法は、請求項12記載の光起電力素子を、スパッタリング法を用いて製造する方法であって、不純物濃度が異なる複数の酸化亜鉛ターゲットを、スパッタリング反応室内に、不純物濃度が高い順に列状に配置し、前記拡散防止層を成膜すべき被成膜物を、前記スパッタリング反応室内で、不純物濃度が高いターゲットから順に対向するように移送させることを特徴とする。

【0031】不純物濃度が異なる複数のターゲットを不純物濃度が高い順に列状に設け、被成膜物をその列に沿って不純物濃度が高いターゲットの方から不純物濃度が低いターゲットの方へ移送させ、スパッタリング法によ

って成膜する。よって、グレーデッドな不純物濃度分布を有する拡散防止層を簡便に形成できる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態を示す図面を参照して具体的に説明する。

【0033】図1は、本発明の光起電力素子の構成図である。図1において、1はガラス製の透光性基板であり、透光性基板1上には、例えば酸化錫(SnO_2)からなる透明導電膜2、p型a-Si層3a、i型a-Si層3b及びn型a-Si層3cの積層体からなる光電変換層3、酸化亜鉛(ZnO)にアルミニウム(Al)またはガリウム(Ga)の不純物を含有させてなる拡散防止層4、並びに、銀(Ag)またはアルミニウム(Al)からなる反射金属層5が、この順に積層形成されている。

【0034】本発明の拡散防止層4にあっては、その膜組成が従来例のように均一ではなく、その膜厚方向において、不純物濃度または不純物材料を異ならせている。即ち、光電変換層3側では、光電変換層3と接合を取ることを目的とした組成とし、反射金属層5側では、光透過率が高くなることを目的とした組成とする。

【0035】次に、本発明の拡散防止層4の構成例について説明する。最適な拡散防止層4の構成を決定するために以下のような実験を行った。

【0036】まず、不純物としてアルミニウムを用いてその不純物濃度(アルミニウム濃度)を変化させた単層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらのシリーズ抵抗を測定した。その測定結果を図2に示す。図2から、アルミニウム濃度が1~3重量%である場合にシリーズ抵抗が最小となることが分かる。よって、不純物としてアルミニウムを用いる場合、光電変換層3に接する部分の拡散防止層4では、その不純物濃度(アルミニウム濃度)は1~3重量%であること*

表

*とが好ましい。

【0037】また、不純物としてガリウムを用いてその不純物濃度(ガリウム濃度)を変化させた単層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらのシリーズ抵抗を測定した。その測定結果を図3に示す。図3から、ガリウム濃度が3~6重量%である場合にシリーズ抵抗が最小となることが分かる。よって、不純物としてガリウムを用いる場合、光電変換層3に接する部分の拡散防止層4では、その不純物濃度(ガリウム濃度)は3~6重量%であることが好ましい。

【0038】図2、図3の結果を比較すると、不純物としてガリウムを用いた場合の方がアルミニウムを用いた場合より、シリーズ抵抗が小さくなっている。よって、拡散防止層4に含有する不純物として2種類の材料(アルミニウム、ガリウム)を使用する場合、光電変換層3側ではガリウムを不純物とし、反射金属層5側ではアルミニウムを不純物とすることが好ましい。

【0039】また、拡散防止層4(全体厚さ:1000Å)を2層構成とし、光電変換層3側の第1層部分(厚さ:100Å)での不純物であるアルミニウムの濃度を2重量%で固定し、反射金属層5側の第2層部分(厚さ:900Å)の不純物の種類または濃度を変化させた、複数の光起電力素子を製造して、それらの短絡電流を測定した。その測定結果を表1に示す。この第2層部分として、全く不純物を含まないノンドーブ、アルミニウム濃度が1重量%、アルミニウム濃度が5重量%、ガリウム濃度が1重量%、ガリウム濃度が5重量%である夫々の場合について、短絡電流を測定した。なお、表1に示す数値は、アルミニウム濃度が2重量%の単層で拡散防止層4を構成した場合の短絡電流に対する規格値を表す。

【0040】

【表1】

光電変換層側 (第1層部分)	高反射金属層側 (第2層部分)				
	ノンドーブ	Al (1)	Al (5)	Ga (1)	Ga (5)
規格化 I_{sc}	1.05	1.03	0.96	0.98	0.97

()内の数値は不純物濃度(重量%)

【0041】更に、拡散防止層4(全体厚さ:1000Å)を2層構成とし、光電変換層3側の第1層部分(厚さ:100Å)での不純物であるガリウムの濃度を5重量%で固定し、反射金属層5側の第2層部分(厚さ:900Å)の不純物の種類または濃度を変化させた、複数の光起電力素子を製造して、それらの短絡電流を測定し※50

※た。その測定結果を表2に示す。この第2層部分として、全く不純物を含まないノンドーブ、ガリウム濃度が2重量%、ガリウム濃度が8重量%、アルミニウム濃度が2重量%である夫々の場合について、短絡電流を測定した。なお、表2に示す数値は、ガリウム濃度が5重量%の単層で拡散防止層4を構成した場合の短絡電流に対

する規格値を表す。

【0042】

*【表2】

*

表

2

光電変換層側 (第1層部分)	高反射金属層側 (第2層部分)			
	ノンドープ	Ga (2)	Ga (8)	Al (2)
規格化Isc	1.04	1.02	0.95	1.03

() 内の数値は不純物濃度 (重量%)

【0043】表1、表2に示す結果から、反射金属層5側の不純物濃度（アルミニウム濃度またはガリウム濃度）が光電変換層3側の不純物濃度より低い場合に、より多くの電流を取り出せることが分かる。これは、不純物濃度が低い方が、光透過率は高くなって、光電変換層3を透過した後に反射金属層5で反射して再び光電変換層3に入射する光の割合が大きいに起因している。よって、光電変換層3側では不純物濃度を高くし、反射金属層5側では不純物濃度を低くすることが好ましい。

【0044】なお、拡散防止層4はあまり薄いと、拡散防止という機能を果たせず、一方、それが厚すぎると、そこで光吸収が発生して光電変換効率が低下する。不純物としてガリウム（5重量%）を含有させ、その厚さを変化させた単層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらの変換効率を測定した。その測定結果を図4に示す。なお、図4中の変換効率の数値は、拡散防止層4の厚さを500Åとした場合の光起電力素子の光電変換効率に対して規格化した値である。図4の結果から、厚さが500～1500Åである場合において光電変換効率が優れており、拡散防止層4の厚さは500Å以上1500Å以下であることが好ましい。

【0045】また、光電変換層3側の層を5重量%ガリウムを含有させたZnO層、反射金属層5側の層を2重量%アルミニウムを含有させたZnO層とし、全体の厚さに対する光電変換層3側の層の厚さを変化させた2層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらの変換効率を測定した。その測定結果を図5に示す。なお、拡散防止層4の全体の厚さは、500Å (○)、750Å (△)、1000Å (□)、1500Å (×) の4種類に設定した。図5中の変換効率の数値は、2重量%アルミニウムを含有させたZnO単層構成（5重量%ガリウムを含有させたZnO層の割合が0のとき）の拡散防止層4を有する光起電力素子の光電変換効率に対して規格化した値である。図5の結果から、拡散防止層4を不純物の種類または濃度の違いによって複数構成とする場合に、光電変換層3に接する部分の層※50

※の厚さは、拡散防止層4の全体の厚さの2/5以下であってしかも300Åを超えないことが好ましいことが分かる。

【0046】以上のような実験結果及び考察に基づく、本発明の拡散防止層4の具体例について、図6～図10を参照して説明する。

20 【0047】（第1実施の形態）図6に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4を、光電変換層3側の第1層4a（厚さ：100Å）と反射金属層5側の第2層4b（厚さ：900Å）とに分割し、その第1層4aは1～3重量%のAlを不純物としてZnOに含有させた材料とし、その第2層4bは不純物を全く含まないZnOを材料としている。

30 【0048】（第2実施の形態）図7に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4を、光電変換層3側の第1層4a（厚さ：100Å）と反射金属層5側の第2層4b（厚さ：900Å）とに分割し、その第1層4aは3～6重量%のGaを不純物としてZnOに含有させた材料とし、その第2層4bは不純物を全く含まないZnOを材料としている。

【0049】（第3実施の形態）図8に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4を、光電変換層3側の第1層4a（厚さ：100Å）と反射金属層5側の第2層4b（厚さ：900Å）とに分割し、その第1層4aは3～6重量%のGaを不純物としてZnOに含有させた材料とし、その第2層4bは3重量%以下のAlを不純物としてZnOに含有させた材料としている。

【0050】（第4実施の形態）図9に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4において、ZnOにおける不純物としてのAlの濃度がその厚さ方向に除々に変化している。即ち、光電変換層3との界面ではAl濃度が最も高く（1～3重量%）、反射金属層5側へ向かうにつれて除々にAl濃度が低下し、反射金属層5との界面ではAl濃度が最低（0重量%：ノンドープ）となっている。

【0051】（第5実施の形態）図10に示す例では、

全体の厚さが1000Åである拡散防止層4において、ZnOにおける不純物としてのGaの濃度がその厚さ方向に除々に変化している。即ち、光電変換層3との界面ではGa濃度が最も高く(3~6重量%)、反射金属層5側へ向かうにつれて徐々にGa濃度が低下し、反射金属層5との界面ではGa濃度が最低(0重量%：ノンドープ)となっている。

【0052】なお、上述した第1、2実施の形態では、不純物濃度が異なる2つの層にて拡散防止層4を構成する場合について説明したが、光電変換層3側で不純物濃度が高く、反射金属層5側で不純物濃度が低いことを満足すれば、不純物濃度が異なる構成層の層数は、2層に限らず、3層以上でも良いことは勿論である。

【0053】また、第1、2実施の形態と第3実施の形態とを組み合わせた実施の形態も可能である。例えば、第3実施の形態における第1層4a(Gaドープ層)を第2実施の形態のようにGa濃度が異なる複数の層で更に分割構成するか、及び/または、第3実施の形態における第2層4b(Alドープ層)を第1実施の形態のようにAl濃度が異なる複数の層で更に分割構成するよう

にしても良い。

【0054】また、第1、2、3実施の形態と第4、5実施の形態とを組み合わせた実施の形態も可能である。即ち、第4、5実施の形態に示したような不純物濃度のグレーデッド構成を、第1、2、3実施の形態の第1層4a及び/または第2層4bに適用するようにしても良い。

【0055】次に、このような構成の本発明の光起電力素子の製造方法について説明する。

【0056】(第1製造例)まず、第1、2実施の形態に述べたような不純物濃度が異なる複数の層にて構成される拡散防止層4を有する光起電力素子の製造手順について説明する。まず、ガラス製の透光性基板1に、SnCl₄ガス、O₂ガス等を材料ガスとして、熱CVD法により、SnO₂からなる透明導電膜2を形成する。次に、B₂H₆、SiH₄、H₂の混合ガス、SiH₄ガス、PH₃、SiH₄、H₂の混合ガスを夫々用いて、プラズマCVD法により、p型a-Si層3a、i型a-Si層3b、n型a-Si層3cを、透明導電膜2の上に順次形成する。

【0057】次に、光電変換層3(n型a-Si層3c)の上に、スパッタリング法により不純物濃度が異なる第1層4a、第2層4bからなる拡散防止層4を形成する。図11は、この拡散防止層4の形成工程の実施状態を示す模式図である。図11において、11は減圧状態を実現できるスパッタリング反応室であり、スパッタリング反応室11には、成膜対象のサンプル(透光性基板1に透明導電膜2及び光電変換層3が積層されたもの)12を載置する、接地されている可動式の電極13が設けられている。

【0058】また、この電極13と対向する態様で、2つの固定式の電極14、15が設けられており、電極14には不純物(AlまたはGa)を含むZnOターゲット16が載置され、電極15には不純物を含まないZnOターゲット17が載置されている。各電極14、15は、高周波電源18、19に接続されている。

【0059】スパッタリング反応室11には、スパッタリングガスを供給するためのガス供給管20が連通されている。ガス供給管20は、Arガス供給源(図示せず)に接続されており、スパッタリングガスとしてArガスをスパッタリング反応室11内に導入する。

【0060】そして、スパッタリング反応室11内を3×10⁻³程度の減圧状態にして、サンプル12の温度を室温~200℃とし、Arガス供給量を10sccmとし、サンプル12を載置した電極13を不純物を含むZnOターゲット16を載置した電極14に対向する位置まで移送させて、高周波電源18のパワーを300~800Wとして電極14に高周波電圧を印加すると、プラズマが発生して、不純物を含むZnOがサンプル12に付着されて、不純物を含む光電変換層3側の第1層4aが形成される。

【0061】次に、サンプル12を載置した電極13を不純物を含まないZnOターゲット17を載置した電極15に対向する位置まで移送させて、高周波電源19のパワーを300~800Wとして電極15に高周波電圧を印加すると、プラズマが発生して、不純物を含まないZnOがサンプル12に付着されて、不純物を含まないノンドープの反射金属層5側の第2層4bが形成される。

【0062】最後に、スパッタリング法にて、拡散防止層4上にAgまたはAlからなる反射金属層5を形成する。

【0063】(第2製造例)次に、第3実施の形態に述べたような不純物の種類が異なる複数の層にて構成される拡散防止層4を有する光起電力素子の製造手順について説明する。なお、透明導電膜2、光電変換層3及び反射金属層5の形成方法は、第1製造例と同様であるので、その説明は省略する。

【0064】光電変換層3(n型a-Si層3c)の上に、スパッタリング法により不純物の種類が異なる第1層4a、第2層4bからなる拡散防止層4を形成する。図12は、この拡散防止層4の形成工程の実施状態を示す模式図である。図12において、図11と同一部分には同一番号を付してそれらの説明を省略する。電極14には不純物としてGaを含むZnOターゲット26が載置され、電極15には不純物としてAlを含むZnOターゲット27が載置されている。

【0065】そして、第1製造例と同様のスパッタリング条件にて、まず、サンプル12を載置した電極13を不純物としてGaを含むZnOターゲット26を載置し

た電極14に対向する位置まで移送させて、GaをZnOに含有させた光電変換層3側の第1層4aを形成し、次に、サンプル12を載置した電極13を不純物としてAlを含むZnOターゲット27を載置した電極15に対向する位置まで移送させて、GaをZnOに含有させた反射金属層5側の第2層4bを形成する。

【0066】(第3製造例)次に、第4、5実施の形態に述べたような不純物濃度分布がグレーデッドである拡散防止層4を有する光起電力素子の製造手順について説明する。なお、透明導電膜2、光電変換層3及び反射金属層5の形成方法は、第1製造例と同様であるので、その説明は省略する。

【0067】光電変換層3(n型a-Si層3c)の上に、スパッタリング法によりグレーデッドな不純物濃度(AI濃度またはGa濃度)分布を有する拡散防止層4を形成する。図13は、この拡散防止層4の形成工程の実施状態を示す模式図である。図13において、図11と同一部分には同一番号を付してそれらの説明を省略する。電極14には不純物濃度が高いZnOターゲット36が載置され、電極15には不純物濃度が低いZnOターゲット37が載置されている。

【0068】そして、サンプル12が、電極13に載置されてスパッタリング反応室11内を移送される。この際、高周波電源18、19により、電極14、15の何れにも高周波電圧を印加する。なお、スパッタリング条件は、第1製造例と同様である。サンプル12の移送に伴って、不純物を含むZnOがサンプル12に付着されて、グレーデッドな不純物濃度分布を持つ拡散防止層4が形成される。移送方向の上流側には不純物濃度が高いZnOターゲット36が置かれ、その下流側に不純物濃度が低いZnOターゲット37が置かれているので、光電変換層3側では不純物濃度が高くなり、反射金属層5側では不純物濃度が低くなるように不純物濃度が徐々に変化する拡散防止層4を容易に形成できる。

【0069】なお、第3製造例において、不純物濃度が異なる2個のZnOターゲットを使用する場合について説明したが、不純物濃度が高いZnOターゲットを上流側に、不純物濃度が低いZnOターゲットを下流側に設けるようにすれば、不純物濃度が異なる3個以上のZnOターゲットを使用するようにしても、グレーデッドな不純物濃度分布を有する拡散防止層4を同様に形成できることは勿論である。

【0070】なお、第1〜第3製造例において、拡散防止層4の形成と反射金属層5の形成とを、異なる反応室内で行っても良いし、また、同じ反応室内で連続的に行うようにしても良い。

【0071】

【発明の効果】以上のように本発明の光起電力素子では、拡散防止層が、不純物の濃度もしくは種類が異なる複数の層構成を有するか、または、グレーデッドな不純物濃度分布を有するようにしたので、光電変換層との間で良好な接合が得られると共に、大きな電流を取り出すことが可能となり、光電変換特性の向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の構成図である。

【図2】拡散防止層における不純物濃度(AI濃度)とシリーズ抵抗との関係を示すグラフである。

【図3】拡散防止層における不純物濃度(Ga濃度)とシリーズ抵抗との関係を示すグラフである。

【図4】拡散防止層の厚さと変換効率との関係を示すグラフである。

【図5】光電変換層側の層の厚さの割合と変換効率との関係を示すグラフである。

【図6】本発明の光起電力素子における拡散防止層の一具体例を示す図である。

【図7】本発明の光起電力素子における拡散防止層の他の具体例を示す図である。

【図8】本発明の光起電力素子における拡散防止層の更に他の具体例を示す図である。

【図9】本発明の光起電力素子における拡散防止層の更に他の具体例を示す図である。

【図10】本発明の光起電力素子における拡散防止層の更に他の具体例を示す図である。

【図11】拡散防止層の形成工程の一実施状態を示す図である。

【図12】拡散防止層の形成工程の他の実施状態を示す図である。

【図13】拡散防止層の形成工程の更に他の実施状態を示す図である。

【図14】従来の光起電力素子の構成図である。

【符号の説明】

1 透光性基板

2 透明導電膜

3 光電変換層

4 拡散防止層

4a 第1層

4b 第2層

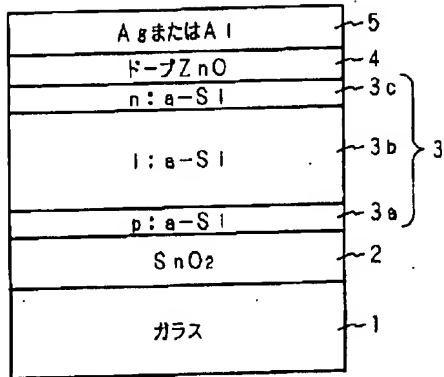
5 反射金属層

11 スパッタリング反応室

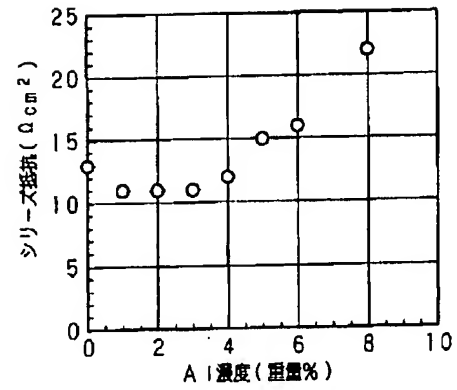
36 不純物濃度が高いZnOターゲット

37 不純物濃度が低いZnOターゲット

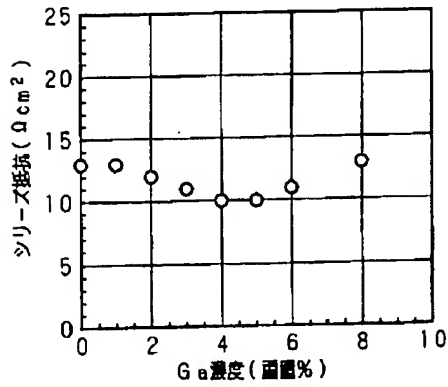
【図1】



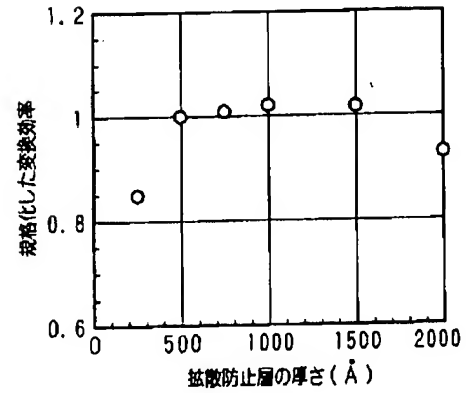
【図2】



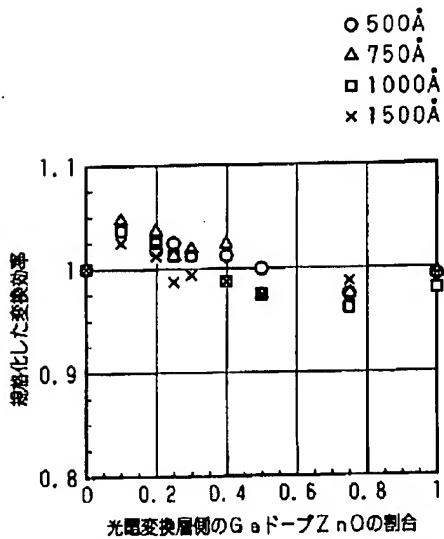
【図3】



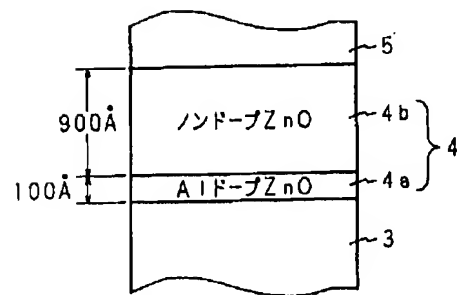
【図4】



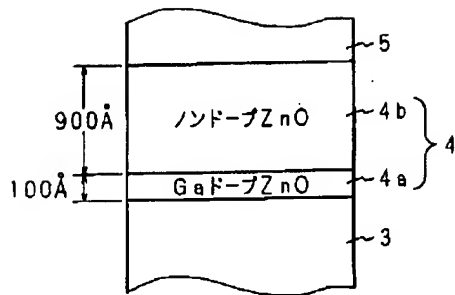
【図5】



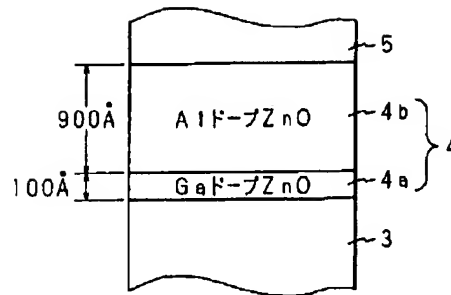
【図6】



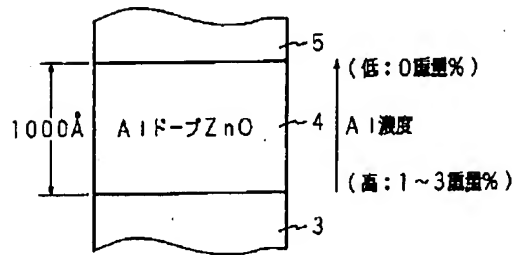
【図7】



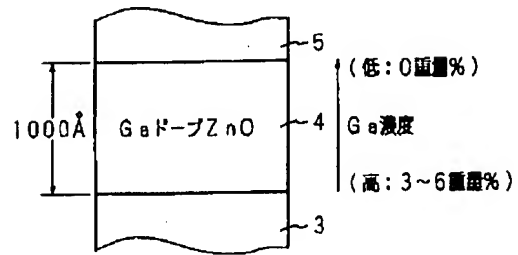
【図8】



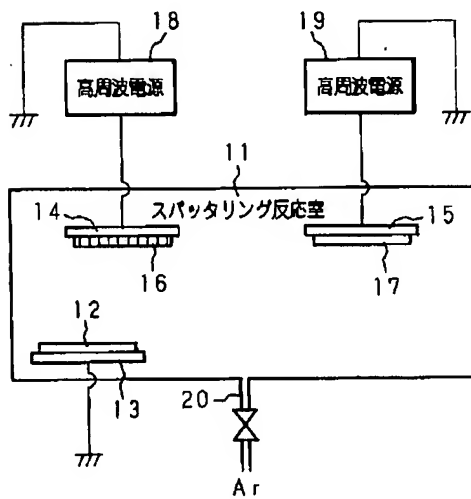
【図9】



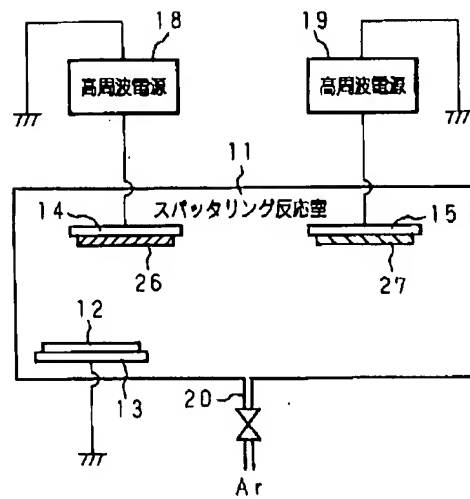
【図10】



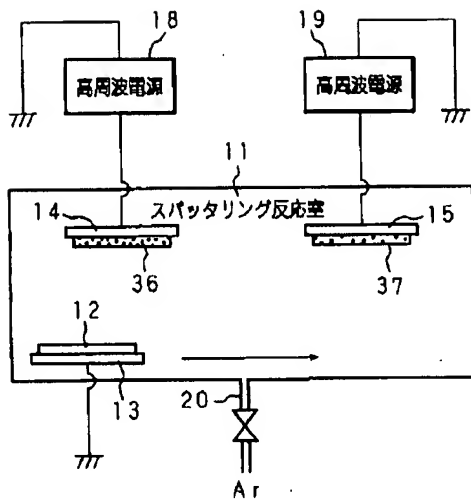
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

